

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



Rec'd PCT/PTO 05 OCT 2004

(43) Date de la publication internationale
28 octobre 2004 (28.10.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/092670 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ : F25J 3/04

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2004/050132

(22) Date de dépôt international : 29 mars 2004 (29.03.2004)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
03/50097 10 avril 2003 (10.04.2003) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : L'AIR
LIQUIDE SOCIETE ANONYME A DIRECTOIRE
ET CONSEIL DE SURVEILLANCE POUR L'ETUDE
ET L'EXPLOITATION DES PROCEDES GEORGES

CLAUDE [FR/FR]; 75, quai d'Orsay, F-75321 Paris Cedex
07 (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : LEHMAN,
Jean-Yves [FR/FR]; 27, domaine de Château Gaillard,
F-94700 Maisons-Alfort (FR). SAULNIER, Bernard
[FR/FR]; 3, avenue Marie-Louise Vincent, F-92250 La
Garenne Colombes (FR).

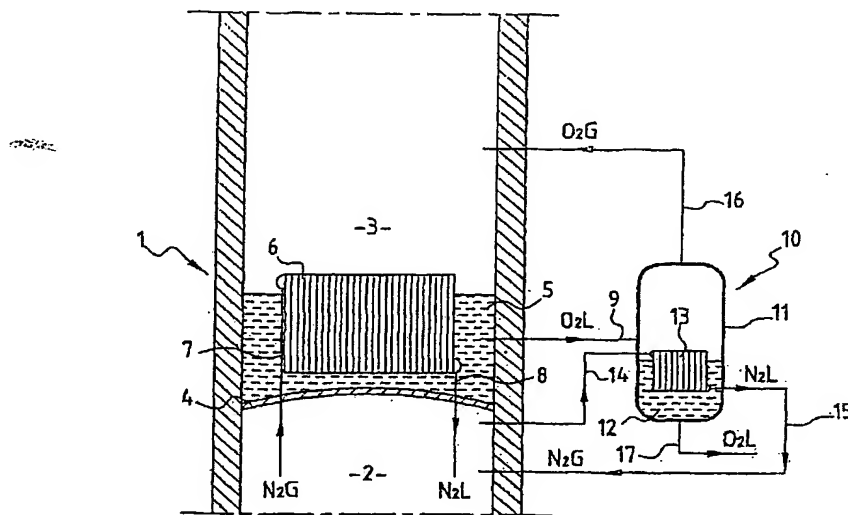
(74) Mandataire : MERCEY, Fiona; L'AIR LIQUIDE SA, 75,
quai d'Orsay, F-75321 Paris Cedex 07 (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO,
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,
GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG,
KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: METHOD AND SYSTEM FOR TREATING AN OXYGEN-RICH LIQUID BATH COLLECTED AT THE FOOT OF
A CRYOGENIC DISTILLATION COLUMN

(54) Titre : PROCEDE ET INSTALLATION DE TRAITEMENT D'UN BAIN DE LIQUIDE RICHE EN OXYGENE RECUEILLI
EN PIED D'UNE COLONNE DE DISTILLATION CRYOGENIQUE



(57) Abstract: A method for the treatment of a liquid bath (5) containing at least 70 % mols of oxygen collected at the foot of a column (1) or element (3) of a cryogenic distillation column. The liquid bath (5) is continuously vaporized with the aid of at least one first vaporizer (6, 21, 22, 23) made of aluminium and part of the oxygen-rich liquid bath (5) is purged in order to avoid an excessive accumulation of inflammable impurities in said bath (5). The purged part is transported to at least one second vaporizer (13, 24) which is less inflammable than the first vaporizer as a result of the construction and/or material thereof; the oxygen vaporized by the second vaporizer is returned to the cryogenic distillation column (1) and part of the oxygen-rich liquid bath (5', 12') treated by the second vaporizer (13, 24) is purged. The invention also relates to a system for carrying out said method.

[Suite sur la page suivante]



MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

- (84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

— avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(57) Abrégé : Procédé de traitement d'un bain de liquide (5) contenant au moins 70% mol. d'oxygène recueilli en pied d'une colonne (1) ou d'un élément (3) de colonne de distillation cryogénique. On réalise en continu une vaporisation dudit bain de liquide (5) au moyen au moins d'un premier vaporiseur (6, 21, 22, 23) en aluminium et on purge une partie dudit bain de liquide riche en oxygène (5) afin d'éviter une accumulation d'impuretés inflammables excessive dans ledit bain (5). On envoie ladite partie purgée dans au moins un second vaporiseur (13, 24) qui est de par sa construction et/ou de par son matériau moins inflammable que le premier vaporiseur, on renvoie l'oxygène vaporisé par ledit second vaporiseur dans ladite colonne de distillation cryogénique (1), et on purge une partie du bain de liquide (5', 12) riche en oxygène traité par ledit second vaporiseur (13, 24). Installation pour la mise en œuvre de ce procédé.

Procédé et installation de traitement d'un bain de liquide riche en oxygène recueilli en pied d'une colonne de distillation cryogénique.

L'invention concerne le domaine de la séparation cryogénique de l'air, et plus généralement les procédés cryogéniques dans lesquels un bain liquide riche en oxygène doit être vaporisé.

La distillation cryogénique de l'air est assurée dans des colonnes de distillation et dans la cuve de certaines de ces colonnes on recueille un liquide riche en oxygène, en particulier dans la colonne basse pression d'un système de colonnes, telle qu'une double colonne de séparation d'air. Ce liquide riche en oxygène est continûment vaporisé afin d'assurer le rebouillage de la colonne, au moyen d'un vaporiseur installé dans la cuve et alimenté par un fluide caloporteur tel que de l'azote gazeux recueilli en tête de la colonne.

Cette vaporisation de l'oxygène entraîne progressivement une augmentation progressive de la concentration du bain liquide traité par le vaporiseur en impuretés plus lourdes que l'oxygène. Parmi ces composés, on peut citer les hydrocarbures légers, le CO_2 et les oxydes d'azote. Cette concentration est dangereuse à terme car on peut alors atteindre un seuil à partir duquel, dans certaines zones du vaporiseur où l'oxygène liquide se vaporise entièrement, peut se produire un dépôt d'hydrocarbures à l'état pur sur le vaporiseur entraînant une combustion desdits hydrocarbures. Cette combustion peut se propager à l'aluminium qui, pour des raisons de coût et de rendement énergétique, constitue généralement le matériau de base du vaporiseur. D'autre part, l'accumulation de composés inertes peut aussi être dangereuse lorsque ces composés se solidifient en une quantité telle qu'ils bouchent les canaux du vaporiseur. Il est alors nécessaire d'arrêter l'installation pour restaurer son bon fonctionnement.

Une solution partielle à ce problème pourrait être de remplacer le vaporiseur en aluminium par un vaporiseur en cuivre, qui ne risque pas de s'enflammer au contact des hydrocarbures. Mais cette solution serait coûteuse, en particulier parce que l'échangeur devrait avoir des dimensions sensiblement plus importantes, à performances égales, qu'un échangeur en aluminium.

Une autre solution, classiquement retenue, consiste à purger une partie du liquide riche en oxygène. Une telle purge s'effectue naturellement si

on utilise l'installation pour produire de l'oxygène liquide ou de l'oxygène gazeux à haute pression par un procédé dit « de compression interne », ou de l'oxygène gazeux à basse pression. Mais si l'oxygène est soutiré de la colonne au-dessus du vaporiseur (ce qui est le cas dans les installations produisant du krypton ou du xénon), ou si l'oxygène liquide soutiré n'est que partiellement vaporisé et si sa partie non vaporisée est renvoyée dans la colonne, le problème se pose de manière identique. Dans ces conditions, il faut soit purger un grand débit d'oxygène liquide, le faire transiter dans des absorbeurs pour le débarrasser de ses impuretés et le renvoyer vers le vaporiseur, soit ne soutirer qu'un faible débit d'oxygène liquide, mais le rejeter à l'extérieur du système sans le valoriser. Comme cette dernière solution a un coût en termes de matière et d'énergie perdues, on a intérêt à minimiser autant que possible la fraction d'oxygène liquide purgée.

Si l'air traité par l'installation de distillation cryogénique est très propre, le débit de purge peut être aussi bas que 0,01% du débit d'air total traité. Mais dans la pratique courante, le débit de purge est de 0,1 à 0,2% du débit total d'air traité. Plus le débit de purge est faible, à pureté initiale de l'air égale, plus on prend le risque d'une accumulation dangereuse d'hydrocarbures et autres impuretés dans le liquide riche en oxygène. On estime généralement qu'avec un débit de purge supérieur ou égal à 10% du débit total d'air traité, il n'y a plus aucun danger à utiliser un vaporiseur en aluminium.

Une solution proposée par le document WO-A-99/39143 consiste à purger une fraction de liquide riche en oxygène suffisamment importante pour une exploitation sûre du vaporiseur, et à envoyer le liquide purgé dans un second vaporiseur extérieur à l'installation, dans lequel on tolérera que le liquide concentré qui s'y trouve atteigne des teneurs en impuretés élevées, et à gérer le risque correspondant. Un réchauffage à une température relativement élevée dans ce vaporiseur extérieur peut être pratiqué périodiquement afin d'éliminer les impuretés qui y sont présentes.

Le but de l'invention est de proposer une solution alternative à celle qui vient être d'écrite, dans laquelle tout risque d'explosion d'un vaporiseur quelconque serait supprimé, et qui serait plus aisée à gérer, tout en permettant de ne rejeter définitivement hors de l'installation qu'une quantité minimale d'air traité.

A cet effet l'invention a pour objet un procédé de traitement d'un bain de liquide contenant au moins 70% mol. d'oxygène recueilli en pied d'une

colonne ou d'un élément de colonne de distillation cryogénique faisant partie d'un système de colonnes utilisé pour la séparation de l'air, selon lequel on réalise en continu une vaporisation dudit bain de liquide au moyen au moins d'un premier vaporiseur en aluminium et on purge une partie dudit bain de liquide riche en oxygène afin d'éviter une accumulation d'impuretés inflammables excessive dans ledit bain, on envoie ladite partie purgée dans au moins un second vaporiseur, on renvoie l'oxygène vaporisé par ledit second vaporiseur dans ladite colonne de distillation cryogénique, et en ce qu'on purge une partie du bain de liquide riche en oxygène traité par ledit second vaporiseur caractérisé en ce que le second vaporiseur est par sa construction et/ou son matériau moins inflammable que le premier vaporiseur.

Selon d'autres aspects facultatifs :

- ladite partie purgée envoyée dans ledit second vaporiseur représente au moins 0,5% mol. du débit d'air total alimentant le système de colonnes de distillation .

- ladite partie purgée envoyée dans ledit second vaporiseur représente au moins 10% mol., de préférence au moins 20% mol. du débit d'air total alimentant le système de colonnes de distillation.

- on purge du liquide riche en oxygène traité par ledit second vaporiseur selon un débit égal à au plus 1% du débit d'air total alimentant le système de colonnes de distillation.

- on purge du liquide riche en oxygène traité par ledit second vaporiseur selon un débit égal à au plus 0,2% du débit d'air alimentant ladite colonne de distillation.

Selon un autre objet de l'invention, il est prévu une colonne ou élément de colonne de distillation cryogénique, dans la cuve de laquelle est disposé au moins un premier vaporiseur en aluminium pour le traitement d'un bain de liquide riche en oxygène, comprenant des moyens de purge pour amener une partie dudit bain dans au moins un second vaporiseur, des moyens pour renvoyer l'oxygène vaporisé par ledit second vaporiseur dans ladite colonne, et de moyens pour purger une partie dudit bain envoyé dans ledit second vaporiseur caractérisée en ce que le second vaporiseur est de par sa construction et/ou son matériau moins inflammable que le premier vaporiseur.

Selon d'autres aspects de l'invention :

- ledit au moins second vaporiseur est disposé dans la cuve d'un échangeur de chaleur disposé à l'extérieur de ladite colonne.

- la colonne ou élément de colonne de distillation cryogénique comporte une cloison divisant sa cuve en un premier et un second compartiment, en ce que ledit au moins premier vaporiseur est disposé dans le premier compartiment, en ce que ledit au moins second vaporiseur est disposé dans le second compartiment, et en ce que ladite cloison a une hauteur telle qu'elle permet l'alimentation du second compartiment en liquide riche en oxygène en provenance du premier compartiment par débordement.

- la colonne ou élément de colonne de distillation cryogénique selon la revendication 8, caractérisé en ce qu'elle comporte des moyens pour mesurer le niveau de liquide enrichi en oxygène présent dans les compartiments définis par la cloison.

Selon un autre objet de l'invention, il est prévu un appareil de distillation d'air comprenant une colonne de distillation cryogénique selon la revendication 6, 7, 8 ou 9, caractérisé en ce que la colonne dans la cuve de laquelle est disposé le premier vaporiseur est la colonne basse pression d'une double colonne comprenant une colonne moyenne pression et la colonne basse pression reliées thermiquement entre elles au moyen du premier vaporiseur et comprenant des moyens pour envoyer un gaz enrichi en azote de la colonne moyenne pression au premier vaporiseur et éventuellement au second vaporiseur.

Comme on l'aura compris, l'idée de base de l'invention consiste à purger le ou les vaporiseurs en aluminium classiquement utilisés en envoyant le liquide purgé dans au moins un autre vaporiseur en un métal tel que le cuivre qui peut être disposé soit à l'intérieur, soit à l'extérieur de la colonne. Le vaporiseur en cuivre peut tolérer sans danger d'importantes concentrations en impuretés dans le liquide riche en oxygène qu'il traite, et on peut ne purger qu'une quantité minimale de liquide à partir de ce vaporiseur en cuivre. L'oxygène vaporisé est renvoyé dans la colonne, et on obtient un excellent bilan matière de l'opération de séparation cryogénique du mélange initial (généralement de l'air), tout en conservant une sécurité de fonctionnement de l'installation très satisfaisante. Bien entendu, le cuivre n'est qu'un exemple de métal pouvant être utilisé pour constituer l'autre vaporiseur ; tout autre métal présentant des caractéristiques de conductivité thermique et d'ininflammabilité comparables serait utilisable.

L'invention sera mieux comprise à la lecture de la description qui suit, donnée en référence aux figures annexées suivantes :

- la figure 1 qui montre schématiquement vue de face en coupe longitudinale une portion de colonne de distillation cryogénique de l'air équipée d'un premier mode de réalisation d'un dispositif selon l'invention ;

- la figure 2 qui montre schématiquement vue de face en coupe longitudinale (figure 2a) et vue de dessus en coupe transversale (figure 2b) une portion de colonne de distillation cryogénique de l'air équipée d'un second mode de réalisation d'un dispositif selon l'invention.

La figure 1 représente une portion d'une installation 1 de distillation cryogénique de l'air, comportant comme il est connu deux colonnes superposées. La partie inférieure de cette installation est composée d'une colonne moyenne pression 2, et la partie supérieure de l'installation 1 est composée d'une colonne basse pression 3. Ces deux colonnes sont séparées par une cloison 4. Un bain de liquide très riche en oxygène 5 (au moins 70% ; des teneurs de 95% ou davantage sont couramment obtenues) est recueilli dans la partie inférieure de la colonne basse pression 3. Cette partie inférieure de la colonne basse pression 3 renferme également un vaporiseur 6 en aluminium. Sa fonction est d'assurer une vaporisation de l'oxygène liquide renfermé dans le liquide 5, de manière à assurer le rebouillage de la colonne basse pression 3. A l'intérieur de ce vaporiseur, des échanges thermiques sont assurés au moyen d'azote prélevé dans la partie supérieure de la colonne moyenne pression 2 à l'aide d'une conduite 7 qui introduit l'azote à l'état gazeux dans le vaporiseur 6. Comme il est connu, les échanges thermiques à l'intérieur du vaporiseur 6 provoquent la condensation de cet azote gazeux, qui revient sous forme liquide dans la colonne basse pression 2, grâce à une conduite 8. Comme il est également connu, une partie du liquide 5 riche en oxygène est purgée hors de la colonne basse pression 3, au moyen d'une conduite 9, de manière à limiter la concentration en impuretés dans le bain riche en oxygène 5.

Selon l'invention, cet oxygène liquide purgé par la conduite 9 est introduit dans un échangeur de chaleur 10. Dans la forme de réalisation représentée sur la figure 1, cet échangeur 10 est situé hors de l'installation de séparation cryogénique. Il se compose d'une cuve 11 dans le fond de laquelle se dépose du liquide riche en oxygène 12. La partie inférieure de la cuve 11 renferme également un vaporiseur en cuivre 13, dont le rôle est d'assurer une ébullition de l'oxygène renfermé par le bain 12. Ce vaporiseur en cuivre 13 est, de même que le vaporiseur en aluminium 6 de l'installation de séparation cryogénique 1, alimenté en azote gazeux prélevé dans la colonne moyenne

pression, au moyen d'une conduite 14. Cet azote gazeux se condense dans le vaporiseur en cuivre 13, et une conduite 15 assure son évacuation du vaporiseur 13 et son retour dans la colonne moyenne pression 2. Une conduite 16 piquée sur la partie supérieure de l'échangeur 10 assure le retour de l'oxygène gazeux dans la colonne basse pression 3, alors qu'une conduite 17 assure une purge d'une fraction du liquide 12, cette fraction constituant donc la seule quantité de liquide riche en oxygène évacuée de l'ensemble de l'installation.

Le vaporiseur en cuivre 13 peut être remplacé par un vaporiseur en cuivre ou en un autre métal tel que l'aluminium mais qui est de par sa construction moins inflammable que le vaporiseur 6, par exemple le second vaporiseur peut être un vaporiseur tubulaire.

Le second vaporiseur se trouve à l'intérieure de la boîte froide qui sert à isoler le système de colonnes 1.

Le débit de liquide riche en oxygène 5 envoyé par la conduite 9 dans l'échangeur 10 est un paramètre de fonctionnement de l'installation qui peut être commandé à volonté par l'utilisateur. Si on veut s'assurer que, quelle que soit la propreté initiale de l'air traité par l'installation de distillation 1, il n'y ait strictement aucun danger de retrouver dans ce liquide 5 une concentration en impuretés excessive, le débit de liquide 5 envoyé dans la conduite 9 doit être supérieure ou égale à 10% de la quantité totale d'air traité par la colonne 1. Bien entendu, si on traite un air présentant initialement une pureté relativement élevée, on pourra se contenter d'un débit de purge sensiblement inférieur. Un débit de purge du liquide riche en oxygène 5 vers l'échangeur 10 d'au moins 0,5% est admis comme constituant une bonne synthèse entre les considérations économiques (qui recommandent un débit faible pour ne pas donner une taille trop importante à l'échangeur 10) et des considérations d'ordre sécuritaire (qui recommandent un débit de purge élevé pour être assuré de ne pas dépasser dans le liquide riche en oxygène 5 de la colonne basse pression 3 des concentrations d'impuretés trop élevées).

L'autre paramètre important de l'installation selon l'invention qu'il faut régler est le débit de purge du liquide riche en oxygène 12 présent à l'intérieur de l'échangeur 10, et évacué par la conduite 17. C'est ce débit de purge qui représente la seule partie des matières traitées par l'installation qui sera évacuée et définitivement perdue si elle ne subit pas de traitement ultérieur. On a, bien entendu, intérêt à limiter ce débit de purge à la valeur la plus basse possible, compatible avec les exigences de sécurité du

fonctionnement de l'installation, et en particulier de l'échangeur 10. Comme le vaporiseur 13 de cet échangeur 10 est en cuivre, il est apte à supporter des concentrations en impuretés inflammables très sensiblement plus importantes que ne le ferait un vaporiseur en aluminium. Dans ces conditions, on impose un débit de purge passant par la conduite 17 généralement inférieur à 1% du débit total d'air traité par l'installation. Un calcul économique montre qu'au-delà de cette valeur de 1%, il devient souvent moins coûteux en énergie de réaliser une vaporisation irréversible du liquide riche en oxygène 5 purgé hors de l'installation. Cela dit, même avec un air traité par l'installation initialement très chargé en impuretés inflammables, il est possible en toute sécurité de purger une quantité de liquide riche en oxygène par la conduite 17 de l'échangeur 10 inférieure à 0,2% de la quantité totale d'air traité par l'installation.

La taille de l'échangeur 10 et du vaporiseur en cuivre 13 qui le renferme dépendent étroitement du débit de liquide riche en oxygène 5 qu'ils sont amenés à traiter. Plus ce débit est important, et plus l'échangeur 10 et le vaporiseur 13 doivent être de grande taille. Si la place dont on dispose à l'extérieur de la colonne 1 est relativement limitée, on ne pourra conférer à l'échangeur 10 qu'un encombrement faible : dans ces conditions l'installation ne pourra traiter qu'un débit de liquide riche en oxygène 5 assez limité. Ce type d'installation telle que représentée sur la figure 1 est donc plutôt à recommander dans les cas où l'air traité par la colonne de séparation cryogénique 1 présente à l'origine une pureté déjà relativement élevée. Dans le cas contraire, il peut être recommandé d'utiliser une installation selon l'invention telle que représentée sur la figure 2.

Dans cet exemple, la cuve de la colonne basse pression 3 est divisée en deux compartiments par une cloison 18 de hauteur H. Dans l'exemple représenté, la cloison 18 est en forme de coin, le premier compartiment 19 représente environ les trois quarts de la partie inférieure de la colonne basse pression 3, et le second compartiment 20 représente le quart restant. Dans le premier compartiment 19 est installé au moins un (ou, comme dans l'exemple représenté, plusieurs) vaporiseur 21, 22, 23 en aluminium, et dans le compartiment 20 est installé au moins un vaporiseur 24 en cuivre. La hauteur H de la cloison 18 est calculée de telle manière que le liquide riche en oxygène 5 présent dans le premier compartiment 19, lorsque la colonne basse pression 3 fonctionne en régime permanent, déborde par-dessus la cloison 18 pour passer dans le second compartiment 20. Ce flot de liquide 5 s'écoulant

du premier compartiment 19 dans le second compartiment 20 représente donc le débit de purge du liquide riche en oxygène. Arrivé dans le deuxième compartiment 20, le liquide purgé forme un bain 5' qui est traité par le vaporiseur en cuivre 24. Sous l'effet de ce traitement, le bain 5' s'enrichit en impuretés. Le vaporiseur 24 étant en cuivre, cet enrichissement en impuretés est tolérable sans détériorer les conditions de sécurité du fonctionnement de l'installation. Une conduite 25 assure une purge du liquide 5' riche en oxygène et en impuretés présentes dans le second compartiment 20, de manière analogue à la conduite 17 du premier mode de réalisation de l'invention représenté sur la figure 1.

Le vaporiseur en cuivre 24 peut être aussi gros que le permet l'espace intérieur de la colonne basse pression 3, en relation avec la taille du ou des vaporiseurs en aluminium 21, 22, 23 nécessaires au traitement du bain riche en oxygène 5. L'installation est de préférence munie de moyens permettant de détecter les niveaux atteints par le liquide riche en oxygène 5, 5' dans les compartiments 19, 20 définis par la cloison 18. De cette façon, on peut piloter le fonctionnement de l'installation, notamment en réglant le débit de purge circulant dans la conduite 25, de manière notamment à éviter tout retour d'oxygène liquide 5' concentré en impuretés depuis le second compartiment 20 dans le premier compartiment 19.

Un débit d'oxygène gazeux (non-illustré) est soutiré de la partie inférieure de la colonne basse pression 3 et se réchauffe dans la ligne d'échange de l'appareil pour former un produit gazeux. L'appareil peut également produire des produits liquides. Par contre, il n'est pas possible d'utiliser ce genre d'appareil pour produire de l'oxygène gazeux par vaporisation d'un débit liquide pressurisé.

Pour une bonne exploitation de l'installation, on a intérêt à donner à l'intérieur de la colonne 3 une configuration telle que l'oxygène liquide déconcentré en impuretés descendant de la colonne 3 aille de manière privilégiée dans le premier compartiment 19 renfermant le ou les vaporiseurs en aluminium 21, 22, 23. De même, il est recommandé de favoriser le mélange de cet oxygène liquide déconcentré en impuretés avec l'oxygène liquide 5 déjà présent dans le premier compartiment 19. En variante, pour tous les exemples qui ont été décrits, on peut faire fonctionner les différents vaporiseurs non pas à l'aide d'azote gazeux prélevé en tête de la colonne moyenne pression 2, mais avec de l'air ou tout autre fluide caloporteur dont

l'alimentation serait indépendante du restant de la colonne de séparation cryogénique 1.

Bien entendu, l'invention est applicable à tout type de colonne de distillation cryogénique dans la cuve de laquelle on recueille un liquide riche en oxygène nécessitant une purge, l'installation à double colonne qui a été décrite n'étant qu'un exemple privilégié.

REVENDICATIONS

1. Procédé de traitement d'un bain de liquide (5) contenant au moins 70% mol. d'oxygène recueilli en pied d'une colonne (1) ou d'un élément (3) de colonne de distillation cryogénique faisant partie d'un système de colonnes utilisé pour la séparation de l'air, selon lequel on réalise en continu une vaporisation dudit bain de liquide (5) au moyen au moins d'un premier vaporiseur (6, 21, 22, 23) en aluminium et on purge une partie dudit bain de liquide riche en oxygène (5) afin d'éviter une accumulation d'impuretés inflammables excessive dans ledit bain (5), on envoie ladite partie purgée dans au moins un second vaporiseur (13, 24), on renvoie l'oxygène vaporisé par ledit second vaporiseur dans ladite colonne de distillation cryogénique (1), et en ce qu'on purge une partie du bain de liquide (5', 12) riche en oxygène traité par ledit second vaporiseur (13, 24) caractérisé en ce que le second vaporiseur est par sa construction et/ou son matériau moins inflammable que le premier vaporiseur.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ladite partie purgée envoyée dans ledit second vaporiseur (13, 24) représente au moins 0,5% mol. du débit d'air total alimentant le système de colonnes de distillation.

3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que ladite partie purgée envoyée dans ledit second vaporiseur (13, 24) représente au moins 10% mol., de préférence au moins 20% mol. du débit d'air total alimentant le système de colonnes de distillation.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'on purge du liquide (5', 12) riche en oxygène traité par ledit second vaporiseur (13, 24) selon un débit égal à au plus 1% du débit d'air total alimentant le système de colonnes de distillation.

5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce qu'on purge du liquide riche (5', 12) en oxygène traité par ledit second vaporiseur (13, 24) selon un débit égal à au plus 0,2% du débit d'air alimentant ladite colonne de distillation (1).

6. Colonne (1) ou élément (3) de colonne de distillation cryogénique, dans la cuve de laquelle est disposé au moins un premier vaporiseur (6, 21, 22, 23) en aluminium pour le traitement d'un bain de liquide (5) riche en oxygène, comprenant des moyens de purge (9, 18) pour amener une partie dudit bain (5) dans au moins un second vaporiseur (13, 24) des moyens (16)

pour renvoyer l'oxygène vaporisé par ledit second vaporiseur (13, 24) dans ladite colonne (1), et de moyens (17, 25) pour purger une partie dudit bain (5', 12) envoyé dans ledit second vaporiseur caractérisée en ce que le second vaporiseur est de par sa construction et/ou son matériau moins inflammable que le premier vaporiseur.

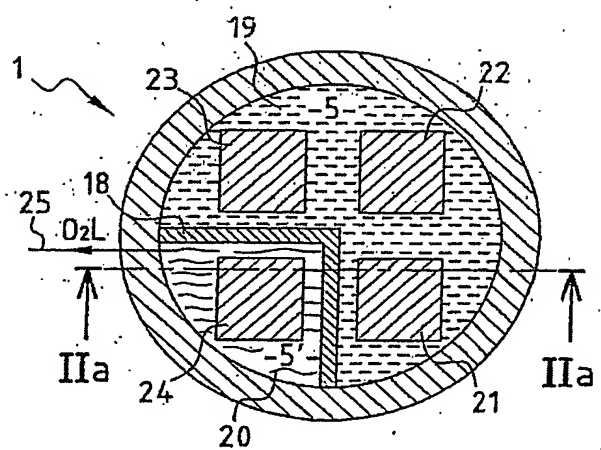
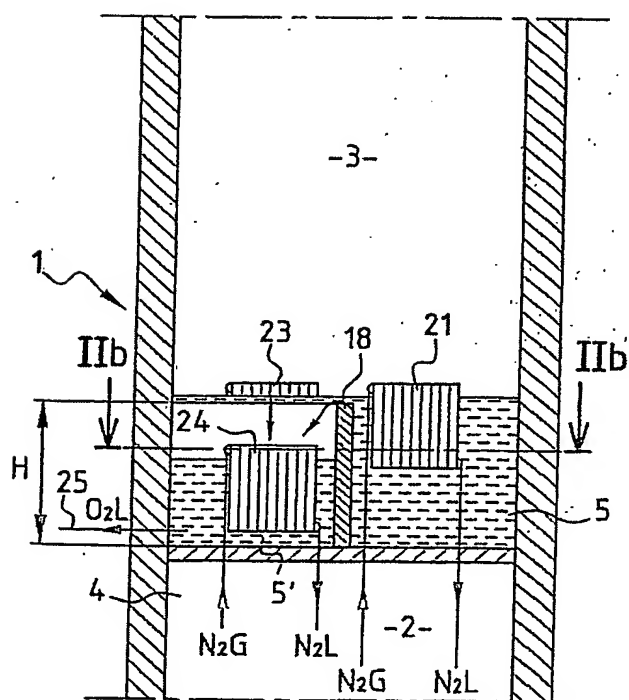
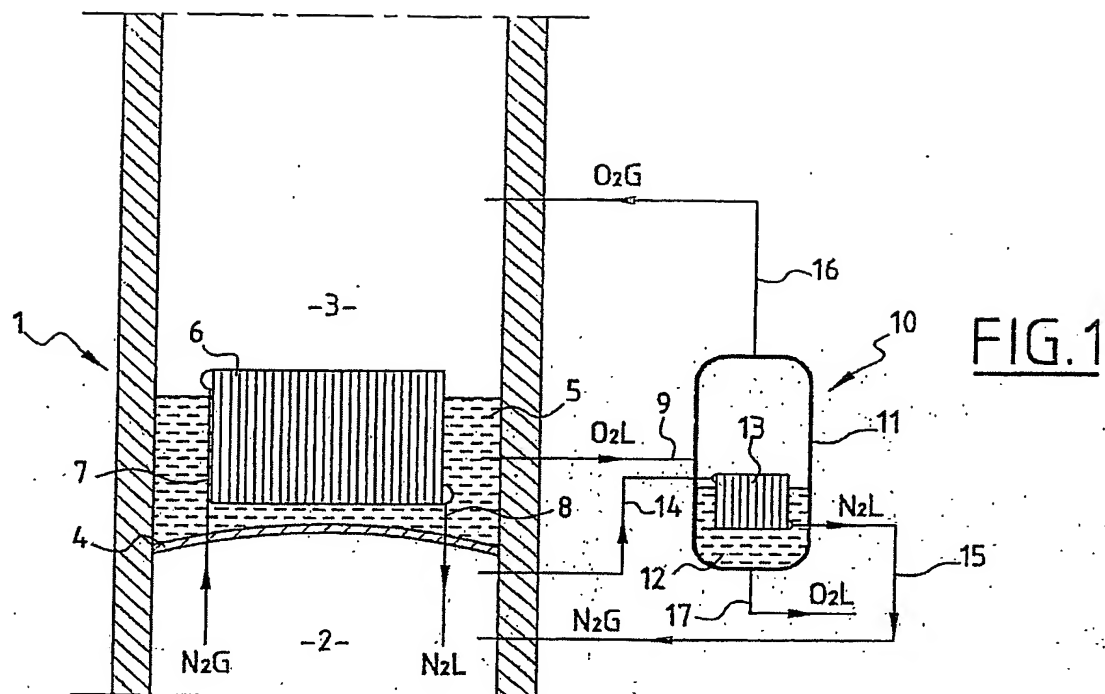
7. Colonne (1) ou élément (3) de colonne de distillation cryogénique selon la revendication 6, caractérisé en ce que ledit au moins second vaporiseur (13) est disposé dans la cuve d'un échangeur de chaleur (10) disposé à l'extérieur de ladite colonne (1).

8. Colonne (1) ou élément (3) de colonne de distillation cryogénique selon la revendication 6, caractérisé en ce qu'elle comporte une cloison (18) divisant sa cuve en un premier (19) et un second (20) compartiment, en ce que ledit au moins premier vaporiseur (21, 22, 23) est disposé dans le premier compartiment (19), en ce que ledit au moins second vaporiseur (24) est disposé dans le second compartiment (20), et en ce que ladite cloison (18) a une hauteur (H) telle qu'elle permet l'alimentation du second compartiment (20) en liquide riche en oxygène (5) en provenance du premier compartiment (19) par débordement.

9. Colonne (1) ou élément (3) de colonne de distillation cryogénique selon la revendication 8, caractérisé en ce qu'elle comporte des moyens pour mesurer le niveau de liquide enrichi en oxygène (5, 5') présent dans les compartiments (19, 20) définis par la cloison (18).

10. Appareil de distillation d'air comprenant une colonne (3) de distillation cryogénique selon la revendication 6, 7, 8 ou 9, caractérisé en ce que la colonne dans la cuve de laquelle est disposé le premier vaporiseur (6) est la colonne basse pression (3) d'une double colonne (1) comprenant une colonne moyenne pression (2) et la colonne basse pression reliées thermiquement entre elles au moyen du premier vaporiseur et comprenant des moyens pour envoyer un gaz enrichi en azote (14) de la colonne moyenne pression au premier vaporiseur et éventuellement au second vaporiseur (13) pour le(s) chauffer.

1/1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR2004/050132

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 F25J3/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 F25J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 99/39143 A (HABICHT FRANZ ; POMPL GERHARD (DE); LINDE AG (DE)) 5 August 1999 (1999-08-05) cited in the application	1-5
A	the whole document	6-10
X	US 2 664 719 A (RICE PHILIP K ET AL) 5 January 1954 (1954-01-05)	1-5
A	column 5, line 10 - line 16 column 5, line 45 - line 68; figure 1	7, 10
A	US 6 347 662 B1 (DAVIDIAN BENO ICIRC T ET AL) 19 February 2002 (2002-02-19) the whole document	6
	--- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 August 2004

Date of mailing of the international search report

07/09/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Göritz, D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR2004/050132

C.(Continuation) DOCUMENT CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 447 943 A (AIR PROD & CHEM) 25 September 1991 (1991-09-25) page 2, line 46 - line 54 page 5, line 11 - line 17 page 5, line 11 - line 15 ----	6
A	US 2 650 482 A (LOBO WALTER E) 1 September 1953 (1953-09-01) column 5, line 49-68 column 6, line 23 - line 30 column 7, line 37 - line 53 column 8, line 43 - line 56; figure 1 ----	1-5,7,10
A	US 4 337 070 A (ROHDE WILHELM) 29 June 1982 (1982-06-29) the whole document ----	1-5,8-10
A	US 5 071 458 A (GRENIER MAURICE ET AL) 10 December 1991 (1991-12-10) the whole document ----	1-5,7,10
A	US 6 393 864 B1 (DARREDEAU BERNARD) 28 May 2002 (2002-05-28) the whole document -----	1-5,8,10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR2004/050132

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9939143	A	05-08-1999	AU 2617499 A BR 9908350 A CN 1289404 T DE 59901114 D1 DK 1051588 T3 WO 9939143 A1 EP 1051588 A1 ES 2175944 T3 JP 2002502017 T US 6351968 B1 ZA 9900710 A	16-08-1999 05-12-2000 28-03-2001 08-05-2002 01-07-2002 05-08-1999 15-11-2000 16-11-2002 22-01-2002 05-03-2002 18-08-1999
US 2664719	A	05-01-1954	NONE	
US 6347662	B1	19-02-2002	FR 2789165 A1 AU 1135400 A BR 0000231 A CA 2295453 A1 CZ 20000220 A3 EP 1026468 A1 JP 2000227295 A	04-08-2000 03-08-2000 14-11-2000 01-08-2000 17-10-2001 09-08-2000 15-08-2000
EP 0447943	A	25-09-1991	US 5076823 A CA 2038186 A1 EP 0447943 A1 JP 4222379 A	31-12-1991 21-09-1991 25-09-1991 12-08-1992
US 2650482	A	01-09-1953	NONE	
US 4337070	A	29-06-1982	DE 2922028 A1 AT 2178 T AU 535021 B2 AU 5864580 A BR 8003260 A DE 3061536 D1 EP 0019905 A1 IN 153137 A1 ZA 8003204 A	11-12-1980 15-01-1983 01-03-1984 04-12-1980 30-12-1980 10-02-1983 10-12-1980 02-06-1984 27-05-1981
US 5071458	A	10-12-1991	FR 2650379 A1 AU 625706 B2 AU 5985790 A BR 9003676 A CA 2022168 A1 DE 69000593 D1 DE 69000593 T2 EP 0410832 A1 ES 2036408 T3 JP 2985892 B2 JP 3070977 A PT 94834 A US RE36435 E ZA 9005895 A	01-02-1991 16-07-1992 31-01-1991 03-09-1991 29-01-1991 28-01-1993 22-04-1993 30-01-1991 16-05-1993 06-12-1999 26-03-1991 29-10-1993 14-12-1999 29-05-1991
US 6393864	B1	28-05-2002	FR 2796137 A1 DE 60006321 D1 EP 1067344 A1 JP 2001050657 A	12-01-2001 11-12-2003 10-01-2001 23-02-2001

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De... de Internationale No

PCT/FR2004/050132

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 F25J3/04

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 7 F25J

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 99/39143 A (HABICHT FRANZ ; POMPL GERHARD (DE); LINDE AG (DE)) 5 août 1999 (1999-08-05) cité dans la demande	1-5
A	le document en entier	6-10
X	US 2 664 719 A (RICE PHILIP K ET AL) 5 janvier 1954 (1954-01-05)	1-5
A	colonne 5, ligne 10 - ligne 16 colonne 5, ligne 45 - ligne 68; figure 1	7, 10
A	US 6 347 662 B1 (DAVIDIAN BENO ICIRC T ET AL) 19 février 2002 (2002-02-19) le document en entier	6
	--- -/-	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *G* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

30 août 2004

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

07/09/2004

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Göritz, D

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem. de Internationale No

PCT/FR2004/050132

C.(suite) DOCUMENTS CONSULTÉS COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 447 943 A (AIR PROD & CHEM) 25 septembre 1991 (1991-09-25) page 2, ligne 46 - ligne 54 page 5, ligne 11 - ligne 17 page 5, ligne 11 - ligne 15 ---	6
A	US 2 650 482 A (LOBO WALTER E) 1 septembre 1953 (1953-09-01) colonne 5, ligne 49-68 colonne 6, ligne 23 - ligne 30 colonne 7, ligne 37 - ligne 53 colonne 8, ligne 43 - ligne 56; figure 1 ---	1-5,7,10
A	US 4 337 070 A (ROHDE WILHELM) 29 juin 1982 (1982-06-29) le document en entier ---	1-5,8-10
A	US 5 071 458 A (GRENIER MAURICE ET AL) 10 décembre 1991 (1991-12-10) le document en entier ---	1-5,7,10
A	US 6 393 864 B1 (DARREDEAU BERNARD) 28 mai 2002 (2002-05-28) le document en entier -----	1-5,8,10

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

De Internationale No

PCT/FR2004/050132

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9939143	A	05-08-1999	AU 2617499 A BR 9908350 A CN 1289404 T DE 59901114 D1 DK 1051588 T3 WO 9939143 A1 EP 1051588 A1 ES 2175944 T3 JP 2002502017 T US 6351968 B1 ZA 9900710 A	16-08-1999 05-12-2000 28-03-2001 08-05-2002 01-07-2002 05-08-1999 15-11-2000 16-11-2002 22-01-2002 05-03-2002 18-08-1999
US 2664719	A	05-01-1954	AUCUN	
US 6347662	B1	19-02-2002	FR 2789165 A1 AU 1135400 A BR 0000231 A CA 2295453 A1 CZ 20000220 A3 EP 1026468 A1 JP 2000227295 A	04-08-2000 03-08-2000 14-11-2000 01-08-2000 17-10-2001 09-08-2000 15-08-2000
EP 0447943	A	25-09-1991	US 5076823 A CA 2038186 A1 EP 0447943 A1 JP 4222379 A	31-12-1991 21-09-1991 25-09-1991 12-08-1992
US 2650482	A	01-09-1953	AUCUN	
US 4337070	A	29-06-1982	DE 2922028 A1 AT 2178 T AU 535021 B2 AU 5864580 A BR 8003260 A DE 3061536 D1 EP 0019905 A1 IN 153137 A1 ZA 8003204 A	11-12-1980 15-01-1983 01-03-1984 04-12-1980 30-12-1980 10-02-1983 10-12-1980 02-06-1984 27-05-1981
US 5071458	A	10-12-1991	FR 2650379 A1 AU 625706 B2 AU 5985790 A BR 9003676 A CA 2022168 A1 DE 69000593 D1 DE 69000593 T2 EP 0410832 A1 ES 2036408 T3 JP 2985892 B2 JP 3070977 A PT 94834 A US RE36435 E ZA 9005895 A	01-02-1991 16-07-1992 31-01-1991 03-09-1991 29-01-1991 28-01-1993 22-04-1993 30-01-1991 16-05-1993 06-12-1999 26-03-1991 29-10-1993 14-12-1999 29-05-1991
US 6393864	B1	28-05-2002	FR 2796137 A1 DE 60006321 D1 EP 1067344 A1 JP 2001050657 A	12-01-2001 11-12-2003 10-01-2001 23-02-2001